

COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN DE DOS SISTEMAS DÚPLEX ECO-COMPATIBLES UTILIZADOS EN LA INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN

P.R. Seré, C. Deyá, C. I. Elsner, A. R. Di Sarli

CIDEPINT: Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas. (CICPBA-CONICET-CCT La Plata). La Plata, Buenos Aires, Argentina.

e-mail: ^a anelpire2@cidepint.gov.ar; ^b estelectro2@cidepint.gov.ar; ^c anelpire@cidepint.gov.ar

RESUMEN

Actualmente, en el mercado de la construcción compiten dos tipos de acero recubierto: el galvanizado por inmersión en caliente (HDGS) y la aleación 55%Al-Zn (HDZAS). A su vez, ambos sistemas son convencionalmente recubiertos con una película de conversión a base de cromatos, los cuales son nocivos para la salud y el medio ambiente. Por otro lado, y debido a razones estéticas y/o para aumentar la vida útil en servicio, se los pinta, diseñando cada sistema de pintado en función de las condiciones de servicio a las que estará sometido. En el presente trabajo se llevó a cabo el estudio comparativo de dos sistemas dúplex (acero/recubrimiento metálico/recubrimiento orgánico). En ambos casos, en vez de usar un pre-tratamiento a base de cromatos se lo reemplazó por uno a base de γ -mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO). Como recubrimiento orgánico se utilizó una pintura poliuretánica al agua desarrollada en el CIDEPINT. Para evaluar el comportamiento frente a la corrosión se ejecutaron ensayos en cámara de niebla salina (CNS) y cámara de humedad (CH) de acuerdo a la normativa ASTM. El grado de deterioro se evaluó mediante distintas técnicas: Espectroscopia de Impedancia Electroquímica tomando muestras a distintos tiempos de exposición, inspección visual, SEM y EDXS. El MTMO demostró ser un adecuado promotor de adhesión tanto en HDGS como en HDZAS. En CH ambos sistemas dúplex tuvieron un muy buen comportamiento protector y las diferencias entre ellos fueron menos marcadas. En el caso del sistema HDGS/pintura, luego de 72 días de exposición comenzaron a observarse productos de corrosión de hierro y ampollado de la pintura. En cambio, en el HDZAS/pintura transcurridos 150 días no se detectó la presencia de productos de corrosión de Fe ni ampollado. En CNS las diferencias fueron mucho más marcadas, en este ensayo la velocidad de delaminación de la pintura desde la marca realizada en las muestras fue mucho mayor en el sistema HDGS/pintura, con formación de productos de corrosión mucho más voluminosos que en el caso del sistema HDZAS/pintura.

INTRODUCCION Y ANTECEDENTES

La corrosión es un problema muy importante ya que no sólo reduce la resistencia de los materiales estructurales y es causa directa de la pérdida de seguridad de las personas sino que también afecta indirectamente la conservación de los recursos naturales. En el caso particular de los metales, su tendencia a la corrosión depende de factores tales como las propiedades superficiales del metal, la interfaz metal/película protectora, las propiedades físicas, eléctricas y electroquímicas de esta película de protección y las condiciones ambientales a las cuales está expuesto el sistema. Además de la protección de la salud humana y algunas estrictas restricciones gubernamentales relacionadas con el uso de productos tóxicos y/o contaminantes, los formuladores de pintura deben hacer frente a problemas tales como: sustitución de pigmentos tóxicos, aglutinantes, disolventes y aditivos conservando la capacidad de protección a largo plazo [1,2,3]. Cuando el acero, un material

ampliamente utilizado en aplicaciones estructurales, está en contacto con un ambiente agresivo, se corroe. Por lo tanto, para retrasar y/o para reducir esta natural tendencia termodinámica debida a la acción de medios corrosivos naturales o artificiales se han desarrollado recubrimientos metálicos y orgánicos. Entre los recubrimientos metálicos utilizados para proteger al acero contra la corrosión, los basados en cinc o sus aleaciones aplicados mediante diferentes métodos (inmersión en caliente, electrodeposición, etc.), se han convertido en los más utilizados debido, no sólo a razones de coste, sino también, y principalmente, a que siendo el cinc electroquímicamente más activo que el acero se disuelve preferentemente y, por lo tanto, lo protege catódicamente. Además, los productos de corrosión formados bajo ciertas condiciones de exposición pueden proteger la superficie al proporcionarle un positivo efecto barrera [4,5,6]. Por otro lado, en la mayoría de los medios, el acero no puede ser protegido catódicamente usando solamente un recubrimiento de aluminio porque este último es más estable [7]. Consecuentemente, estudios sistemáticos para alear ambos materiales fueron llevados a cabo sin éxito durante varios años hasta que Zoccola et al. [8] descubrieron que el silicio inhibe la rápida reacción entre el hierro y el aluminio. A partir de esta determinación, la aleación 55% Al-1.6% de Si-Zn resto fue muy utilizada ya que proporciona una excelente protección galvánica y baja tasa de corrosión. En la actualidad, la chapa de acero recubierta con esta aleación es muy demandada, sobre todo por la industria de la construcción de viviendas, aunque también está ganando mercado para ser utilizada en partes de electrodomésticos y algunas aplicaciones de la industria automotriz. Cuando estas superficies metálicas requieren un mayor grado de protección, sistemas de pintura debidamente seleccionados pueden proporcionar una muy eficaz barrera frente a la corrosión y también un mejor aspecto estético [9]. Algunas condiciones de exposición son tan agresivas que ambos sistemas de protección (metal + recubrimiento orgánico) deben ser aplicados para obtener mayor eficacia. A estos sistemas se los conoce como “dúplex” y han demostrado un efecto sinérgico cuando se los compara con recubrimientos individuales. Esta mayor protección frente a la corrosión se atribuye a la doble acción que ofrece, por un lado, la capa de recubrimiento galvánico (protección catódica + bloqueo de sus defectos por los productos de corrosión), y, por el otro, el efecto barrera aportado por el sistema de pintado [10]. Se han realizado numerosos estudios sobre la capacidad protectora de diferentes sistemas “dúplex” con pinturas base solvente [11,12]; sin embargo, la rigidez de la legislación ambiental destinada a proteger la salud pública y el medio ambiente requiere de sistemas desarrollados sobre la base de tecnologías más limpias. Por lo tanto, su sustitución por sistemas con pinturas sin solventes orgánicos pero con propiedades de protección iguales o mayores implica la realización de nuevas y profundas investigaciones. El mecanismo responsable de la acción protectora aportada por las películas de pintura es muy complejo pues depende de la acción simultánea de diferentes factores [13]. La permeabilidad de la película orgánica es un factor importante en la corrosión del sustrato metálico porque está directamente conectada con el pasaje, a través de la matriz polimérica, de agentes agresivos del medio ambiente al sustrato. La composición química, la presencia de poros, huecos u otros defectos en el recubrimiento definirán la permeabilidad del mismo. Es importante señalar que, al menos en cierta medida, el agua y el oxígeno pueden penetrar la película, incluso si ninguno de los defectos estructurales está presente. Por lo tanto, la adhesión entre la pintura y el metal también juega un rol importante en la protección del sistema, el tipo de unión en la interfaz sustrato/pintura depende tanto de la naturaleza química y el grado de entrecruzamiento del polímero como del tipo de sustrato metálico y su tratamiento superficial. En principio, la adhesión de la pintura puede mejorarse proporcionando al sustrato un pretratamiento. De acuerdo con esta definición, al pretratamiento se lo considera un elemento crítico en la mayoría de los sistemas de pintado. Los más utilizados para mejorar la adhesión de pinturas sobre cinc o sus aleaciones son en base a cromatos y fosfatos, los cuales se vienen utilizando desde hace muchos años, son efectivos y fáciles de aplicar pero también agresivos para la salud de las personas y para el

medio ambiente [14]. Por esta razón, en la última década se están desarrollando pretratamientos alternativos amigables con el medio ambiente y, entre ellos, los silanos son uno de los más estudiados [15,16].

La susceptibilidad de los metales pintados a la degradación se estima mediante ensayos acelerados de laboratorio y de exposición natural a la atmósfera [17,18]. Aunque los resultados de las pruebas aceleradas no pueden compararse de forma lineal con el rendimiento real de los recubrimientos en su vida en servicio, aquéllos suministran información útil relacionada con la velocidad y la forma de la degradación del sistema de protección anticorrosiva. En la mayoría de los casos, dicha información puede ayudar a mejorar la formulación de pinturas y/o el diseño del sistema de protección.

En el presente trabajo se estudió el comportamiento frente a la corrosión de dos sistemas "dúplex", acero galvanizado por inmersión en caliente/pintura y acero recubierto con aleación 55%Al-Zn/pintura; como pretratamiento se utilizó γ -mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO) ya que, si bien es utilizado como protección temporaria del cinc, hay muy pocos trabajos sobre su uso en cinc como promotor de adhesión. Para evaluar la capacidad protectora de los sistemas se realizaron dos ensayos acelerados normalizados, cámara de niebla salina (CNS) y cámara con temperatura y humedad controladas (CH). La evaluación del grado de deterioro se realizó mediante inspección visual, SEM, microscopía óptica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).

PROCESO EXPERIMENTAL

Se prepararon muestras de acero al carbono SAE 1010 galvanizadas o recubiertas con aleación 55%Al-Zn por inmersión en caliente en continuo de origen comercial y dimensiones 15x7,5x0,70 cm. Todas las muestras fueron sometidas a una limpieza electroquímica sumergiéndolas durante 20 s en una solución 10% p/v de NaOH y aplicando una corriente de 9 A. Para evaluar el efecto del MTMO como promotor de adhesión, algunas muestras se pretrataron con silano disuelto en metanol/agua en las condiciones descriptas en la Tabla 1. Todas las muestras fueron recubiertas con una pintura poliuretánica de tres componentes base agua desarrollada en el CIDEPINT (Tabla 2). Los espesores de los recubrimientos metálicos y orgánicos se reportan en la Tabla 3.

Tabla 1

Silano	Concentración % (V/V)	Tiempo de inmersión (min)	Tiempo de curado (min)	Temperatura de curado (°C)
MTMO	4	1	10	80

Tabla 2

Componente de la pintura	Porcentaje p/p
A - Base acrílica	87,46
B - Convertidor: isocianato	8,75
C - Pigmento disperso: ocre "ferrite"	3,79

Tabla 3

Muestra	Espesor de la película galvánica (μm)	Espesor de la película de pintura (μm)
HDGS	26	115
HDZAS	35	120

Las muestras pintadas fueron mantenidas en un desecador a 25°C durante 72 h para el correcto curado de la pintura. Luego se les realizó un corte hasta el sustrato en uno de los bordes para simular una falla en servicio y posteriormente fueron colocadas por triplicado en CNS (ASTM B – 117) y en CH (ASTM D – 2247). Las muestras fueron retiradas a distintos tiempos de exposición para un registro fotográfico y para la realización de las mediciones de EIE. Para la construcción de la celda electroquímica se colocaron sobre las muestras dos tubos de acrílico que dejaban, cada uno, un área expuesta al electrolito de 15,9 cm². Como electrolito se utilizó una solución 0,5M NaCl, mientras que los electrodos auxiliar y de referencia fueron, respectivamente, una malla de platino y el electrodo de Calomel saturado (ECS). Los barridos de impedancia se realizaron en modo potencioestático al potencial de corrosión, la amplitud de señal fue de 15 mV p.a.p. y el rango de frecuencia 1.10⁻² a 1.10⁵ Hz.

La adhesión de la pintura fue evaluada mediante el método de la cuadrícula, norma ASTM D-3359.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Adhesión

La Tabla 4 presenta los resultados de los ensayos de adhesión luego de transcurrido el tiempo de curado de la pintura de las muestras sin pretratar y pretratadas con MTMO para HDGS y HDZAS. En ella puede observarse que, en ambos sustratos, pero particularmente en HDGS, el pretratamiento con MTMO mejoró la adhesión; esta mejora también se dio en el HDZAS, la adhesión de la pintura sin pretratamiento fue aceptable.

Tabla 4

Muestra	Clasificación (ASTM D-3359)	% área desprendida
HDGS	1B	64
HDGS con MTMO	4B	4
HDZAS	3B	12
HDZAS con MTMO	5B	0

Envejecimiento en Cámara de humedad (CH)

Los dos sistemas “dúplex” exhibieron un muy buen comportamiento en CH, con muy bajo nivel de ampollado; transcurridos 150 días de exposición, y según la norma ASTM D – 714, el nivel de ampollado fue 6F para todos los casos, es decir, no se detectó una marcada influencia del pretratamiento con MTMO. La única diferencia encontrada a partir de los 72 días de exposición y hasta la finalización del ensayo (150 días) fue la aparición, en la zona

de corte que llegaba hasta el sustrato, de productos de corrosión de Fe en las muestras HDGS, en las de HDZAS no aparecieron productos de corrosión, Fig. 1.



Fig. 1. Estado de las muestras después de 150 días de exposición en CH.

En cuanto a las medidas de EIE, como parámetro de evaluación del comportamiento del sistema frente a la corrosión se tomó el módulo de la impedancia a bajas frecuencias considerado como la resistencia total del sistema [19,20,21,22]. La Fig. 2 muestra que el comportamiento de todos los sistemas “dúplex” estudiados fue similar, las fluctuaciones en los valores de la impedancia ocurridas en algunos casos fueron atribuidas al comportamiento dinámico de los procesos interfaciales que tienen lugar en estos sistemas ya que, cuando el electrolito difunde por alguno de los defectos y llega hasta el sustrato metálico, el valor de la impedancia total puede decaer, sin embargo, la característica dieléctrica de la mayoría de los productos de corrosión que se forman sellan esos defectos haciendo que la impedancia aumente nuevamente, a medida que el tiempo de exposición crece, la tendencia en todos los casos fue que la impedancia disminuyera, estabilizándose en valores de $5-7 \cdot 10^4 \Omega$ a los 42 días de exposición. Tal estabilización es indicativa de que proceso de deterioro del sistema metal/pintura en cuestión evolucionaba muy lentamente.

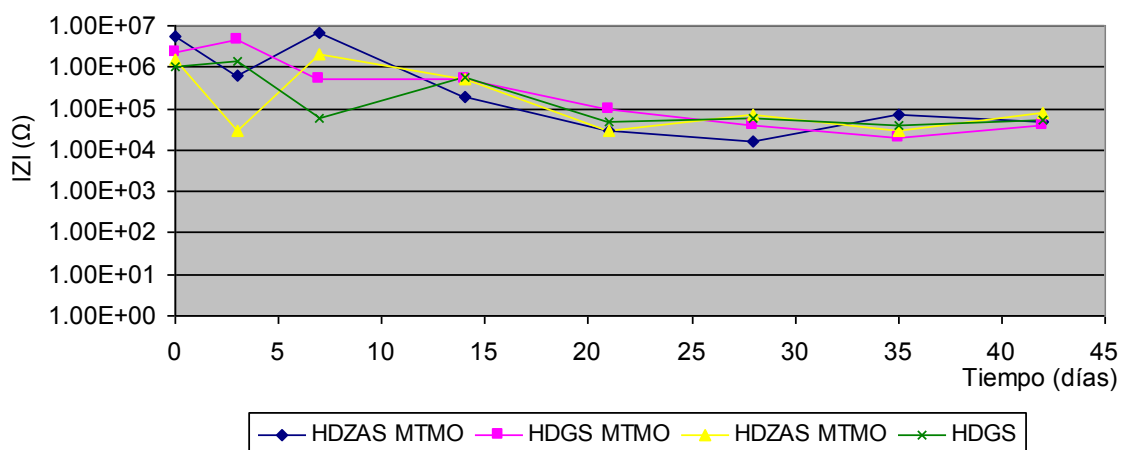


Fig. 2. Evolución del módulo de la impedancia a bajas frecuencias en CH.

Envejecimiento en Cámara de Niebla Salina (CNS)

En este ensayo se observaron claras diferencias con respecto a la evolución del ampollado desde el corte. En el caso de las muestras HDGS sin pretratar, luego de 50 días de exposición la pintura de había delaminado 30 mm desde el corte, en cambio, en las pretratadas con MTMO la misma longitud de delaminado se produjo recién a los 105 días (Fig. 3a). Las muestras de HDZAS revelaron la misma tendencia pero las diferencias de comportamiento entre las muestras con y sin MTMO fueron mucho menos marcadas y ambas exhibieron una muy buena performance (Fig. 3b).

Al comparar el comportamiento de los dos sustratos pretratados con MTMO es posible observar que el correspondiente al HDZAS fue mucho más satisfactorio porque la delaminación desde el corte luego de 105 días de exposición no llegó a los 15 mm (Fig. 4).

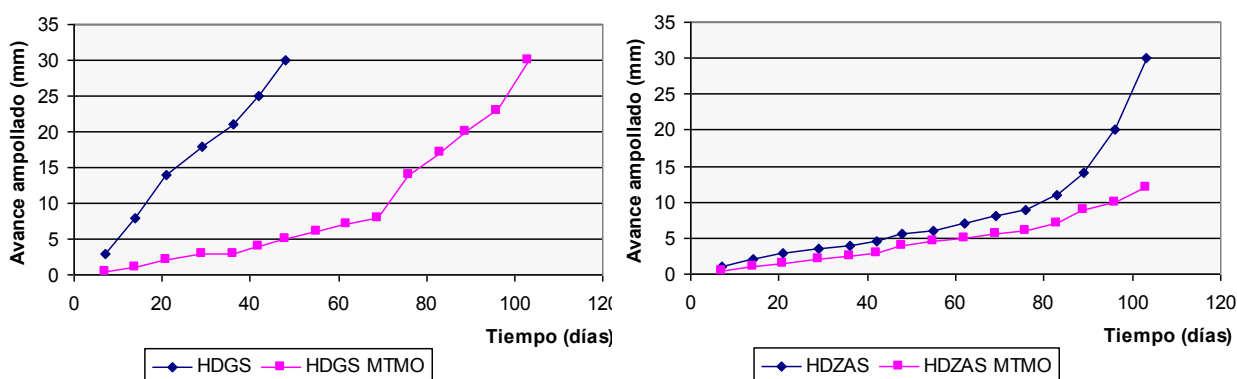


Fig. 3. Evolución del ampollado en CNS; comparación con y sin pretratamiento.

Por otro lado, la evolución del módulo de impedancia sí mostró diferencias. El mejor comportamiento fue aportado por el HDZAS con MTMO, manteniendo el valor de IZI por encima de $1.10^6 \Omega$ hasta los 35 días de exposición. La performance más pobre fue la de las muestras HDGS sin MTMO. El HDZAS sin MTMO y el HDGS con MTMO tuvieron comportamientos similares (Fig. 5).

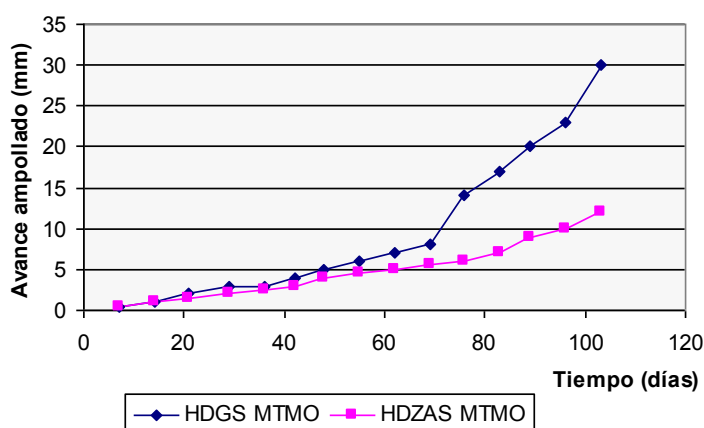


Fig. 4. Evolución del ampollado en CNS, HDGS y HDZAS ambos con pretratamiento.

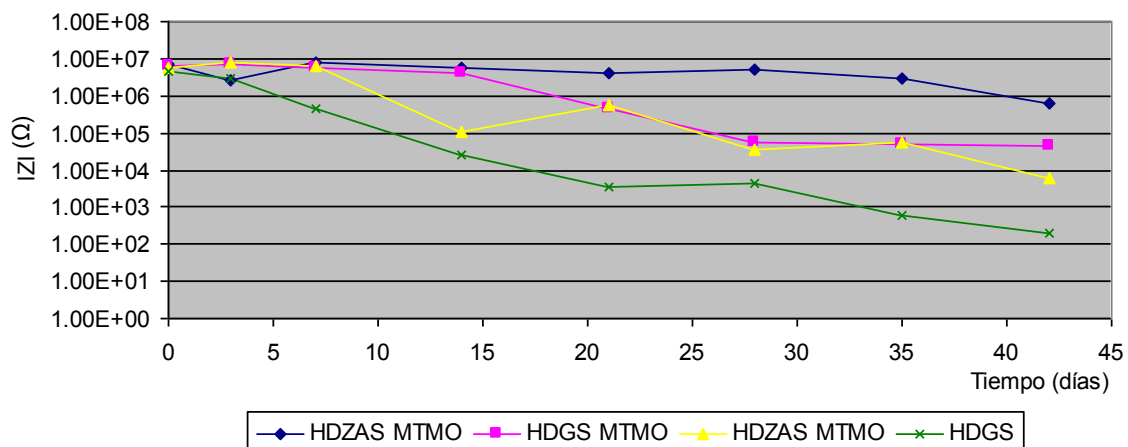


Fig. 5. Evolución del módulo de impedancia a bajas frecuencias en CNS.

La diferencia entre el comportamiento de ambos sustratos se debe, en el caso del HDGS, a que cuando el electrolito conteniendo aniones Cl^- llega al sustrato se forman productos de corrosión voluminosos que ofrecen un bajo efecto barrera lo cual, combinado con una pobre adhesión, hacen que la capacidad protectora en este medio sea poco satisfactoria. En la Fig. 6a se presenta la fotografía SEM de una muestra HDGS debajo de una ampolla luego de 42 días de exposición en CNS. El comportamiento mejoró notablemente pretratando el sustrato con MTMO debido a que el silano forma enlaces covalentes (del tipo Si-O-Me) con el cinc mejorando la adhesión y, de esta forma, retrasa la corrosión del cinc [23,24]. En cambio, cuando el electrolito conteniendo aniones Cl^- entra en contacto con el HDZAS, los productos de corrosión que se forman son mucho menos voluminosos, compactos e insolubles (Fig. 6b), razón por la cual aportan un significativo efecto barrera y, además, tienen un menor efecto sobre la propagación del ampollado por pérdida de adhesión. Todo esto hace que la influencia del pretratamiento sea mucho menos marcada que en el caso anterior.

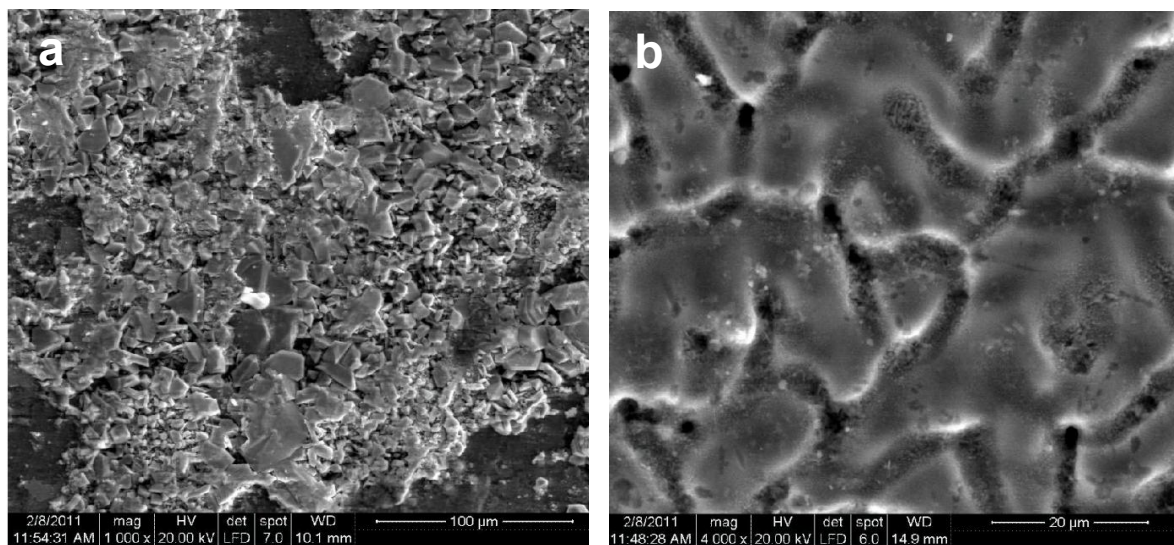


Fig. 6. Fotografía SEM de muestras luego de 42 días en CNS; a) HDGS, b) HDZAS.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos puede concluirse que el MTMO es un buen promotor de la adhesión entre pinturas poliuretánicas base agua y cinc. En las muestras HDZAS no se encontró un significativo efecto del MTMO sobre la adhesión, ya que ésta es adecuada aún sin pretratamiento. En el ensayo de CH, sin la presencia de un anión agresivo, todos los sistemas “dúplex” tuvieron comportamientos similares. En cambio, en presencia de Cl^- el HDZAS mostró una mejor performance debido a la formación de productos de corrosión compactos que hacen que la delaminación de la pintura avance a baja velocidad. En las muestras de HDGS se formaron voluminosos productos de corrosión que, sumados a la baja adhesión de la pintura, hizo que la velocidad de delaminación de la pintura fuese elevada.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) por el apoyo económico brindado para la realización del presente trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Adrian, G., A. Gerhard, A. and Bittner, M. *Gawol, Farbe u. Lack* 7(10), 833-836 (1981).
- [2] Gee, S., *Surf Coat Int.* 7, 316-322 (1997).
- [3] Stratmant, M., K. Bohnenkamp and W.J. Engell, *Corros Sci.* 23(9), 969-985 (1983).
- [4] Bird, C.E. and F.J. Strauss, *Mater Performance* 15(11), 27-29 (1976).
- [5] Seré, P.R., J.D. Culcasi, C.I. Elsner and A.R. Di Sarli, *Proc. Of SCANNING 98*, Baltimore-Maryland, USA, 20(3), 274-275 (1998).
- [6] Suzuki, I., *Corros. Sci.* 25(11), 1029-1034 (1985).
- [7] ASM Handbook, vol. 13. Corrosion, ed. ASM International ed., (1992) pp. 399-418.
- [8] Zoccola, J.C., H. E. Townsend, A. R. Borzillo and J. B. Horton, *STP 646. ASTM*, (1978) pp. 165-184.
- [9] Porter, F., “Duplex coatings” in “Zinc Handbook Properties, Processing and use in Design,” M. Dekker Inc., New York, (1991) pp. 363-394.
- [10] Van Eijnsbergen, J.F.H., in “Duplex Systems-Hot Dip Galvanising Plus Painting,” New York, NY, Elsevier Science B.V., vol. 7, (1994) pp. 75-116.
- [11] Jourdan, B.P., C.I. Elsner and A.R. Di Sarli, *Anales de las Jornadas SAM/CONAMET 2001*, Posadas-Misiones, Argentina, vol. 2 (2001) pp. 723-730.
- [12] Sacco, E.A., J.D. Culcasi, C.I. Elsner and A.R. Di Sarli, *Latin American Appl. Res.* 32(4), 307-311 (2002).
- [13] Mittal, K.L., in “Adhesion Measurements of Film and Coatings”, K.L. Mittal, ed., VSP, Utrecht, The Netherlands, (1995) pp. 299-321.
- [14] Toxilogical Profile for Chromium, Agency for Toxic Substances, U.S. Public Health Service, Report No. ASTSDR/TP-88/10.
- [15] B.C. Dave, X.K. Hu, Y. Devaraj and S.K. Dhali, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 32(1-3), 143 (2004).
- [16] A. Conde, J. De Damborenea, A Duran, M. Menning, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 37, 79-85 (2006).
- [17] Feliú, S., V. Barranco and S. Feliú, *Prog. Org. Coat.* 50(3), 199-206 (2004).

- [18] del Amo, B., L. Véleva, C.I. Elsner and A.R. Di Sarli, Prog. Org. Coat. 50(3), 179-192 (2004).
- [19] G. Barceló, M. Sarret, C. Müller, Electrochim. Acta 43 (1998) 13.
- [20] M.W. Kendig, et. al. Corrosion 55 (1999) 222.
- [21] E. Almeida, L. Fedrizzi, T.C. Diamantino, Surf. Coat. Technol. 106 (1998) 97.
- [22] A.A.O. Magalhaes, I.C.P. Margarit, O.R. Mattos, Electrochim. Acta 44 (1999) 4281.
- [23] U. Bexell, T. Grehk, Surface & Coatings Technology 201 (2007) 4734.
- [24] W. E.G. Hansal, S. Hansal, M. Pfizler, A.Kornherr, G. Ziffererb, G. E. Nauer, Surface & Coatings Technology 200 (2006) 3056– 3063.